



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

OPTIMASI PENENTUAN Cd(II) DAN Cu(II) SECARA SERENTAK DENGAN VOLTAMMETRI STRIPING ADSORPTIF (AdSV)

SKRIPSI



GITA INDRIANI
07932003

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2011

**OPTIMASI PENENTUAN Cd(II) DAN Cu(II) SECARA SERENTAK
DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)**

Oleh :

GITA INDRIANI

07932003

**Skripsi diajukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Andalas**

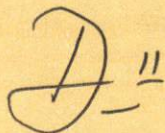
**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2011**

LEMBAR PENGESAHAN

Optimasi Penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara Serentak dengan Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV), skripsi oleh **Gita Indriani (07932003)**, sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (S1) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang.

Disetujui Oleh :

Pembimbing I



Deswati, MS

NIP. 196012091988022002

Pembimbing II



Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc

NIP. 194910241976021001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia

Dr. Adlis Santoni
NIP. 196212031988111002

ABSTRAK

OPTIMASI PENENTUAN Cd(II) DAN Cu(II) SECARA SERENTAK DENGAN VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

Oleh:

Gita Indriani

Sarjana Sains (S.Si) dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas
Dibimbing oleh Deswati, MS dan Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc

Penelitian mengenai optimasi penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan voltammetri stripping adsorptif (AdSV) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum dalam penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak menggunakan beberapa parameter antara lain, variasi elektrolit pendukung, potensial akumulasi, waktu akumulasi, konsentrasi kalkon, dan pH larutan. Dalam hal ini, diperoleh kondisi optimum untuk elektrolit pendukung KCl dengan konsentrasi 0,1 M; potensial akumulasi -0,7 V; waktu akumulasi 80 detik; konsentrasi kalkon 0,14 mM; dan pH larutan 6. Untuk menentukan tingkat ketelitian metoda dilakukan penentuan standar deviasi relatif (SDR). Hasil SDR yang diperoleh adalah 5,85% untuk Cd(II) dan 2,58% untuk Cu(II). Hal ini menunjukkan metoda tersebut memiliki tingkat ketelitian yang tinggi. Metoda ini diaplikasikan terhadap sampel air laut yang diambil di Perairan Bungus Padang. Hasil perolehan kembali yang didapatkan masing-masing logam adalah 98,23% untuk Cd(II) dan 95,51% untuk Cu(II). Berdasarkan nilai persen perolehan kembali yang didapatkan, dapat disimpulkan bahwa metoda ini memiliki ketepatan yang baik.

Kata Kunci: Cd(II), Cu(II), Serentak, Voltammetri Stripping Adsorptif.

ABSTRACT

OPTIMIZING DETERMINATION OF Cd(II) AND Cu(II) SIMULTANOUSLY BY USING ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY (AdSV)

By:

Gita Indriani

Bachelor of Sains Chemistry Department of Mathematic and Sains Faculty
Advised by Deswati, MS and Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc

Optimizing determination of Cd(II) and Cu(II) simultaneously by using adsorptif stripping voltammetry has been done. This research has been done to determine optimum condition in determination of Cd(II) and Cu(II) simultaneously for several parameters, which are, electrode support variation, accumulation potensial, accumulation time, calcon concentration, and the pH of solution. From the experiment, the optimum condition has determined for KCl electrolyte support concentration is 0,1 M; accumulation potential -0,7 V; accumulation time 80 second; calcon concentration 0,14 mM; and the pH solution is 6. To determine the level of accuracy for the method, Relative Standard Deviation determination has been done. The RSD results are; for Cd(II) is 5,85 % and Cu(II) 2,58 %. This is showing that the method has high level of accuracy. This method then being applicated to ocean water sample, taken from Perairan Bungus Padang. The reproducible percentage for the result of ocean water samples are 98,23 % for Cd(II) and 95,51 % for Cu(II).

Keywords: Cd(II), Cu(II), Simultaneously, Adsorptive Stripping Voltammetry

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	ii
DAFTAR GAMBAR	iv
DAFTAR TABEL	v
DAFTAR LAMPIRAN	vi

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Manfaat Penelitian	3

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat	4
2.2 Kadmium	5
2.3 Tembaga	6
2.4 Kalkon	7
2.5 Voltammetri	7
2.5.1 Voltammetri Stripping	9
2.5.2 Sel Voltammetri	12
2.6 Validasi Metoda Analisis	13
2.6.1 Keseksamaan/Ketelitian	13
2.6.2 Kecermatan/Ketepatan	14

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan tempat Penelitian	15
3.2 Alat dan Bahan	15
3.3 Persiapan Sampel	15
3.4 Pembuatan Reagen	
3.4.1 Pembuatan Larutan Kalkon	15

3.4.2 Pembuatan Larutan Standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II)	
100 µg/L.....	15
3.4.3 Pembuatan Larutan NH ₄ Cl 0,1 M.....	16
3.4.4 Pembuatan Larutan KCl 0,1 M.....	16
3.5 Prosedur Kerja	
3.5.1 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Larutan Elektrolit	
Pendukung	16
3.5.2 Pengaruh Konsentrasi Kalkon terhadap Kondisi Optimum.....	
Pengukuran	16
3.5.3 Pengaruh pH terhadap Kondisi Optimum	
Pengukuran.....	17
3.5.4 Pengaruh Potensial Akumulasi terhadap Kondisi Optimum	
Pengukuran	17
3.5.5 Pengaruh Waktu Akumulasi terhadap Kondisi Optimum	
Pengukuran	17
3.5.6 Pengukuran Sampel	18
3.5.7 Penentuan Standar Deviasi Relatif	18
3.5.8 Penentuan Perolehan Kembali	19
BAB IV HASIL DAN DISKUSI	
4.1 Kondisi Optimum Pengukuran	20
4.1.1 Variasi Elektrolit Pendukung	20
4.1.2 Konsentrasi Kalkon	21
4.1.3 pH	23
4.1.4 Potensial Akumulasi	24
4.1.5 Waktu Akumulasi.....	25
4.2 Standar Deviasi Relatif	26
4.3 Apikasi pada Sampel	27
4.4 Penentuan Perolehan Kembali	29
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	31
DAFTAR PUSTAKA	32
LAMPIRAN	34

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur kalkon	7
Gambar 2. Tahap akumulasi dan stripping pada <i>Anodic Stripping</i> <i>Voltammetry</i> (ASV)	10
Gambar 3. Tahap akumulasi dan stripping pada penentuan ion logam (M^{n+}) menggunakan Voltammetri Stripping Adsorptif dengan penambahan ligan chelat (L)	11
Gambar 4. Sel Voltammetri	12
Gambar 5. Voltamogram variasi elektrolit pendukung	20
Gambar 6. Kurva hubungan konsentrasi kalkon VS arus puncak (I_p)	22
Gambar 7. Kurva hubungan pH VS arus puncak (I_p)	23
Gambar 8. Kurva hubungan potensial akumulasi VS arus puncak (I_p)	24
Gambar 9. Kurva hubungan waktu akumulasi VS arus puncak (I_p)	26
Gambar 10. Voltamogram sampel air laut pada daerah Pantai Karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi	28
Gambar 11. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air laut pada pantai karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi	29

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Set alat pengukuran Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L secara Serentak.....	18
Tabel 2. Hubungan variasi elektrolit pendukung terhadap arus puncak (Ip)	21
Tabel 3. Hasil pengukuran larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L	27
Tabel 4. Kandungan Cd(II) dan Cu(II) pada sampel air laut.....	29
Tabel 5. Data perolehan kembali Cd(II) dan Cu(II) dengan metoda AdSV	30
Tabel 6. Data Kondisi optimum variasi konsentrasi kalkon	34
Tabel 7. Data Kondisi optimum variasi pH.....	34
Tabel 8. Data Kondisi optimum variasi potensial akumulasi.....	35
Tabel 9. Data Kondisi optimum variasi waktu akumulasi	35

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Penentuan Kondisi Optimum	34
Lampiran 2. Perhitungan SDR dari Larutan Standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L	36
Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali dengan Metoda Standar Adisi	37

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tembaga dan kadmium adalah unsur penting dalam lingkungan dan memiliki peranan yang berbeda pada sistem biologi. Keduanya merupakan jenis logam berat yang memiliki toksisitas tinggi. Tembaga merupakan salah satu unsur penting untuk metabolisme normal banyak organisme hidup (sebagai logam esensial tubuh) namun bila keberadaannya dalam jumlah yang berlebihan, maka berubah fungsi menjadi racun. Kadmium terdapat di lingkungan berupa limbah yang dapat menghasilkan toksisitas yang mengancam kehidupan makhluk hidup. Tidak hanya manusia tapi juga hewan dan tumbuhan.¹

Keberadaan logam-logam dalam badan perairan dapat berasal dari sumber alamiah dan dari aktifitas manusia. disamping itu partikel logam yang ada di udara, karena adanya hujan dapat menjadi sumber logam dalam perairan. Adapun logam yang berasal dari aktifitas manusia dapat berupa buangan industri ataupun buangan rumah tangga.² Jumlah tembaga dan kadmium dalam badan perairan adalah sekitar 10^{-5} sampai 10^{-2} mg/L. Karena jumlahnya yang runut, diperlukan suatu metoda yang sangat sensitif untuk mendeteksi keberadaan kedua logam tersebut secara serentak.

Beberapa metoda yang dapat digunakan untuk penentuan logam dalam air diantaranya *atomic absorption spectrophotometry* (AAS) dan *inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry* (ICP-AES). Pada metoda AAS logam hanya dapat diukur dalam ion total, bukan spesi-nya. Selain itu penentuan logam tidak dapat dilakukan secara serentak dan diperlukan prekonsentrasi terlebih dahulu bila mengukur sampel dengan kadar garam tinggi seperti pada sampel air laut. Sedangkan pada ICP-AES biaya operasional yang dibutuhkan mahal. Dalam penelitian ini digunakan metoda voltammetri stripping adsorptif (AdSV), suatu alternatif metoda yang dapat mengukur spesi ion logam secara serentak dengan biaya operasional dan peralatan yang lebih murah. Voltammetri didasarkan pada analisis sampel dengan mengontrol potensial elektrolisis, mengukur arus yang dihasilkan sebagai akibat dari adanya ion logam yang tereduksi dan menempel pada permukaan elektroda.³ Voltammetri stripping merupakan analisa sampel

dalam konsentrasi sangat kecil. Metoda ini dipilih karena batas deteksi yang rendah, spesifik dan selektif, harga murah, infrastruktur sederhana, serta garam dalam sampel tidak mengganggu.^{4,5}

Metoda voltammetri stripping adsorptif telah digunakan untuk penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara terpisah dengan menggunakan ligan kalkon. dari hasil penelitian tersebut didapatkan kondisi optimum penentuan Cd(II) yaitu potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 detik, pH 7, konsentrasi NH_4Cl 0,12 mM, dan konsentrasi kalkon 0,12 mM dengan nilai SDR 4,61% dan perolehan kembali sebesar 99,04%. Sedangkan kondisi optimum untuk penentuan Cu(II) yaitu potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 60 detik, pH 6, dan konsentrasi kalkon 0,12 mM dengan nilai SDR 4,27% dan perolehan kembali 98,31%.^{6,7} Berdasarkan penelitian tersebut, peneliti mencoba mencari kondisi optimum kedua logam (Cd dan Cu) dalam pengukuran secara serentak menggunakan metoda AdSV.

1.2 Perumusan masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan bahwa Cd(II) dan Cu(II) merupakan logam berat yang bersifat toksik. Karena keberadaannya di alam dalam jumlah runtu, maka diperlukan suatu metoda pengukuran yang mempunyai selektifitas dan sensitifitas yang tinggi untuk mengidentifikasi logam tersebut. Oleh karena itu digunakan metoda voltammetri stripping adsorptif dengan mempelajari beberapa parameter antara lain: potensial akumulasi, waktu akumulasi, elektrolit pendukung, konsentrasi pengompleks, dan pH.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dalam penentuan kadmium dan tembaga secara serentak dengan voltammetri stripping adsorptif, dimana dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter dalam penentuan kondisi optimumnya, yaitu: pengaruh potensial akumulasi, waktu akumulasi, elektrolit pendukung, konsentrasi pengompleks, dan pengaruh pH. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk menentukan tingkat ketelitian dan ketepatan metoda yang digunakan.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat melengkapi informasi dasar dalam penentuan logam berat Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan voltammetri stripping adsorptif, sehingga dapat bermanfaat bagi mahasiswa, masyarakat, pemerintah dan berbagai industri yang menggunakan metoda ini nantinya.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat

Unsur logam berat adalah unsur yang mempunyai densitas lebih dari 5 gr/cm³. Logam berat masih termasuk golongan logam dengan kriteria-kriteria yang sama dengan logam-logam yang lain. Perbedaan terletak pada pengaruh yang dihasilkan bila logam berat ini masuk atau diberikan ke dalam tubuh organisme hidup. Berbeda dengan logam biasa, logam berat menimbulkan efek-efek khusus pada makhluk hidup yaitu keracunan. Beberapa unsur logam berat, di antaranya arsen (As), timbal (Pb), merkuri (Hg), kadmium (Cd), dan kromium (Cr) termasuk ke dalam “top-20” B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun). Meskipun semua logam berat dapat mengakibatkan keracunan pada makhluk hidup, sebagian dari logam-logam berat tersebut dibutuhkan oleh makhluk hidup. Kebutuhan tersebut dalam jumlah yang sangat kecil atau sedikit. Tetapi apabila kebutuhan yang sangat kecil tersebut tidak terpenuhi dapat berakibat fatal terhadap kelangsungan makhluk hidup. Karena tingkat kebutuhan yang sangat dipentingkan, maka logam-logam tersebut juga dinamakan sebagai logam-logam esensial tubuh. Contoh dari logam berat esensial ini adalah tembaga (Cu), seng (Zn), dan nikel (Ni).²

Logam-logam di lingkungan perairan umumnya berada dalam bentuk ion. Meskipun dalam jumlah yang sangat sedikit, logam-logam berat tersebut dapat menimbulkan efek berbahaya pada lingkungan. Namun, pada prakteknya sangat sukar untuk dapat mendeteksi unsur-unsur logam berat dalam level ppb. Dengan demikian diperlukan teknik dan peralatan yang baik untuk dapat memonitor kadar logam berat beracun tersebut di perairan.⁸

Keberadaan logam-logam dalam badan perairan dapat berasal dari sumber alamiah dan dari aktifitas manusia. Sumber alamiah masuk ke dalam perairan bisa dari pengikisan batuan mineral. Di samping itu, partikel logam yang ada di udara, karena adanya hujan dapat menjadi sumber logam dalam perairan. Adapun logam yang berasal dari aktivitas manusia dapat berupa buangan industri ataupun buangan dari rumah tangga.

2.2 Kadmium

Kadmium adalah suatu logam putih, mudah dibentuk, lunak dan tahan korosi. Termasuk golongan II B dalam tabel periodik unsur dengan nomor atom 48, A_r 112,41, titik leleh $320,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, dan titik didih $765\text{ }^{\circ}\text{C}$. Titik didih yang relatif rendah, membuatnya mudah terbakar membentuk asap kadmium oksida. Kadmium dan bentuk garamnya banyak digunakan pada beberapa jenis pabrik untuk proses produksinya. Industri pelapisan logam adalah pabrik yang paling banyak menggunakan kadmium murni sebagai pelapis, begitu juga pabrik yang membuat baterai Ni-Cd. Bentuk garam Cd banyak digunakan dalam proses fotografi, gelas, dan campuran perak, produksi foto-elektrik, foto-konduktor, dan fosforus. Kadmium asetat banyak digunakan pada proses industri porselen dan keramik. Merkuri (Hg) memiliki sifat yang mirip dengan kadmium, yaitu selain bersifat esensial juga toksik terhadap organisme. Oleh karena sifat tersebut, dalam berbagai penelitian logam berat, kedua jenis logam tersebut selalu mendapat prioritas untuk dianalisis dan dievaluasi.^{9,10}

Keberadaan Kadmium di alam berhubungan erat dengan hadirnya logam Pb dan Zn. Dalam industri pertambangan Pb dan Zn, proses pemurniannya akan selalu memperoleh hasil samping kadmium yang terbuang dalam lingkungan. Dengan demikian, kadmium dapat ditemukan di dalam perairan baik di dalam sedimen maupun di dalam penyediaan air minum. Kadmium masuk ke dalam tubuh manusia terjadi melalui makanan minuman yang terkontaminasi. Bagi manusia, kadmium merupakan logam asing. Tubuh sama sekali tidak memerlukannya dalam proses metabolisme. Karenanya kadmium sangat beracun bagi manusia dan dapat diabsorpsi tubuh dalam jumlah yang tidak terbatas karena tidak adanya mekanisme tubuh yang dapat membatasinya. Apabila kadmium masuk ke dalam tubuh maka sebagian besar akan terkumpul di dalam ginjal, hati dan sebagian yang dikeluarkan lewat saluran pencernaan. Kadmium dapat mempengaruhi otot polos pembuluh darah secara langsung maupun tidak langsung lewat ginjal, sebagai akibatnya terjadi kenaikan tekanan darah.

Kadmium terdapat dalam jumlah yang sangat sedikit (renik) dan bersifat tidak larut dalam air. Cd dan bermacam bentuk persenyawaannya dapat masuk ke lingkungan perairan sebagai efek samping dari aktivitas manusia. Kadmium

dalam konsentrasi berlebih dapat membawa sifat racun yang merugikan semua organisme hidup, bahkan berbahaya untuk manusia. Dalam tubuh biota perairan jumlah logam yang terakumulasi akan terus mengalami peningkatan dengan adanya proses biomagnifikasi di badan perairan. Tingkatan biota dalam sistem rantai makanan turut menentukan jumlah Cd yang terakumulasi. Bila jumlah Cd yang terakumulasi melebihi ambang maka biota dari level tertentu dalam rantai makanan akan mengalami kematian bahkan kemusnahan. Kadar Cd yang normal dalam air laut yaitu 0,11 ppb¹¹, dan dengan Nilai Ambang Batas (NAB) yang ditetapkan untuk kepentingan biota laut adalah 0,001 ppm atau 1 ppb.¹²

2.3 Tembaga

Tembaga (Cu) merupakan unsur yang tergolong dalam logam transisi dengan massa atom relatif 63,546 g/mol dan potensial standar reduksi 0,337 V. tembaga mempunyai sifat dapat ditempa, penghantar panas dan listrik yang baik, dan tidak bereaksi dengan asam non-oksidator. Di alam ditemukan dalam mineral-mineral kuprit, Cu_2O ; kalkopirit, CuFeS_2 ; malasit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; azurit dan bornit. Logam tembaga memiliki kegunaan yang luas seperti untuk kawat kabel berbagai peralatan dan rangkaian listrik serta untuk paduan logam kuningan dan perunggu. Penambangan dan penggunaan tembaga banyak digunakan dalam berbagai industri, terutama dalam industri elektroplating dan alloy.¹³

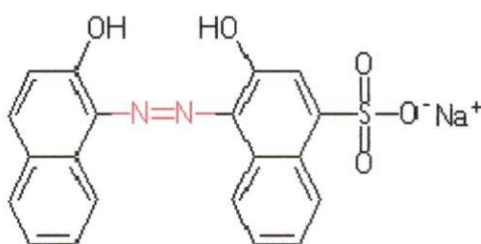
Tembaga ditemukan di alam dalam bentuk logam bebas, juga dalam bentuk persenyawaan atau sebagai senyawa padat dalam bentuk mineral. Untuk masuk ke dalam suatu tatanan lingkungan tembaga secara alamiah bersumber dari peristiwa pengikisan (erosi) batuan mineral, debu dan partikulat dari udara yang dibawa turun oleh hujan. Adapun secara non alamiah tembaga masuk ke lingkungan karena aktivitas manusia. Tembaga merupakan logam berat yang dijumpai pada perairan alami dan merupakan unsur yang esensial bagi tumbuhan dan hewan. Garam-garam tembaga divalen bersifat sangat mudah larut di air. Apabila masuk ke dalam perairan yang alkalis, ion Cu mengalami presipitasi dan mengendap sebagai tembaga hidroksida dan karbonat. Pada perairan alami kadar Cu < 0,02 mg/L. Pada perairan laut, kadar tembaga berkisar antara 0,001 – 0,025 mg/L.

Dalam kondisi normal jumlah Cu yang terlarut dalam badan perairan laut berkisar 0,002 – 0,005 mg/L. Nilai Ambang Batas (NAB) Cu yang ditetapkan untuk kepentingan biota laut adalah 0,008 mg/L. Bila kelarutan Cu melebihi ambang batas maka terjadi biomagnifikasi terhadap biota perairan yang ditunjukkan melalui akumulasi Cu dalam tubuh biota tersebut. Akumulasi terjadi karena konsumsi Cu dalam jumlah berlebih sehingga tidak mampu dimetabolisme oleh tubuh.^{13,12}

2.4 Kalkon

Kalkon mempunyai rumus molekul $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ dengan nama IUPAC 2-hidroxy-1-(2-hidroxy-1-naphtylazo)-naphtalene-4-sulfonic acid sodium salt, dengan massa molekul relatif 416,39 g/mol.¹⁴

Kalkon merupakan ligan chelat karena dapat menyumbangkan lebih dari satu pasangan elektron bebas. Kalkon berfungsi sebagai ligan yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan atom pusat, dimana ikatan yang terbentuk antara ion logam sebagai atom pusat dengan kalkon adalah ikatan kompleks chelat.



Gambar 1. Struktur Kalkon

2.5 Voltammetri

Voltammetri adalah metode elektrokimia yang mengamati kelakuan kurva arus-potensial. Potensial divariasikan secara sistematis dari spesi kimia yang mengalami oksidasi-reduksi di permukaan elektroda. Arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi spesi kimia di dalam larutan. Semua unsur yang dapat mengalami oksidasi reduksi di permukaan elektroda dapat dianalisis secara voltammetri.¹⁵

Voltammetri berasal dari kata *Volt-Amperro-Metry*. Kata *Volt* merujuk pada potensial, *Amperro* pada arus, dan *Metry* merujuk pada pengukuran, jadi bisa diartikan bahwa pemberian potensial pada elektroda kerja dan arus yang timbul dari hasil reaksi di ukur. Timbulnya arus disebabkan karena terjadinya reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan. Prinsip dari metoda voltammetri ini adalah menganalisa sampel dengan mengontrol potensial elektrolisis, mengukur arus yang dihasilkan sebagai akibat dari adanya ion logam yang tereduksi dan menempel pada permukaan elektroda.^{3,8}

Metoda voltammetri mempunyai keunggulan dari beberapa metode yang lain, diantaranya penyediaan cuplikan yang diperlukan biasanya hanya pelarutan tanpa pemekatan dan pemisahan unsur-unsur mayornya, sehingga mengurangi sumber kesalahan, dengan batas deteksi sampai 0,1 µg/L dengan peralatan yang tidak begitu mahal. Di samping itu, dengan metode voltammetri ini dimungkinkan mempelajari spesi kimia dari logam berat yang tidak bisa dilakukan dengan metode lain. Seperti sudah diketahui bahwa toksisitas logam berat juga ditentukan oleh spesi kimianya.¹⁵

Dalam voltammetri, elektroda yang digunakan ada tiga jenis yaitu: elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda tambahan. Elektroda kerja (*working electrode*) merupakan elektroda yang berfungsi untuk merespon spesi ion tertentu dalam larutan, dimana aktifitasnya diukur selama pengukuran. Elektroda kerja adalah tempat terjadinya reaksi redoks. Elektroda pembanding (*Reference Electrode/RE*) merupakan elektroda dengan harga potensial setengah sel yang diketahui, konstan dan tidak bereaksi terhadap komposisi larutan yang sedang diselidiki. Elektroda pembantu (*Counter Electrode*) dikendalikan oleh potensiostat untuk kesetimbangan arus difusi pada elektroda kerja dengan transfer elektron ke arah sebaliknya. Jika terjadi reduksi pada elektroda kerja maka oksidasi terjadi pada elektroda pembantu. Elektroda pembantu yang digunakan harus bersifat inert seperti kawat platina atau batang karbon yang berfungsi sebagai pembawa arus.

Secara umum teknik voltammetri terbagi atas tiga, yaitu Polarografi, Voltammetri stripping, dan Kronopotensiometri. Pada polarografi bahan yang digunakan pada mikroelektroda adalah elektroda merkuri tetes (DME). Sedangkan

Voltametri stripping menggunakan mikroelektroda berupa elektroda tetesan merkuri menggantung (HMDE), elektroda Au, dan pasta karbon dengan konsentrasi sampel diukur lebih kecil. Kronopotensiometri merupakan teknik gabungan antara polarografi dengan voltammetri stripping. Teknik ini mempunyai kesensitifan yang kurang dibandingkan dengan metoda yang lainnya karena batas bawah konsentrasi yang dapat diukur dengan akurat adalah 10^{-4} M. Selain itu timbul komplikasi, bila larutan yang diselidiki mempunyai lebih dari satu spesies yang tereduksi.¹⁵

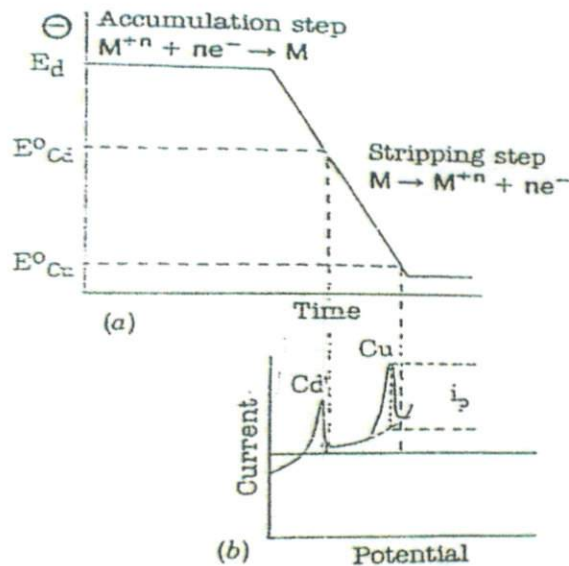
Voltammetri diaplikasikan untuk menganalisa ion-ion dan anion-anion anorganik. Selain itu ia juga dapat digunakan untuk menganalisa makanan, dalam hal ini perlu dilakukan perlakuan terhadap sampel. Misalnya destruksi basah untuk menghilangkan senyawa-senyawa organik yang akan mengganggu selama pengukuran tanpa menghilangkan mineralnya.⁴

2.5.1 Voltammetri Stripping

Voltammetri *stripping* adalah metode voltammetri dengan dua *step*. *Step* pertama adalah pengumpulan spesi kimia secara elektrolitik di permukaan elektroda pada potensial konstan sehingga terbentuk amalgam atau film tidak larut, yang biasa disebut *step* akumulasi. *Step* ke dua adalah penyapuan potensial elektroda sehingga terjadi pelarutan elektrolitik atau *stripping* spesi kimia dari amalgam atau film tidak larut di permukaan elektroda kembali ke dalam larutan pada potensial yang karakteristik. Dengan demikian stripping merupakan teknik analisis kelumit yang cukup sensitif.¹⁶

Berdasarkan tahap strippingnya, teknik voltammetri terbagi atas *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV), *Cathodic Stripping Voltammetry* (CSV), dan *Adsorptive Stripping Voltammetry* (AdSV). ASV merupakan teknik voltametri dimana arus yang dihasilkan pada saat strippingnya adalah arus anoda yang ditandai dengan terjadinya proses oksidasi (Gambar 2).

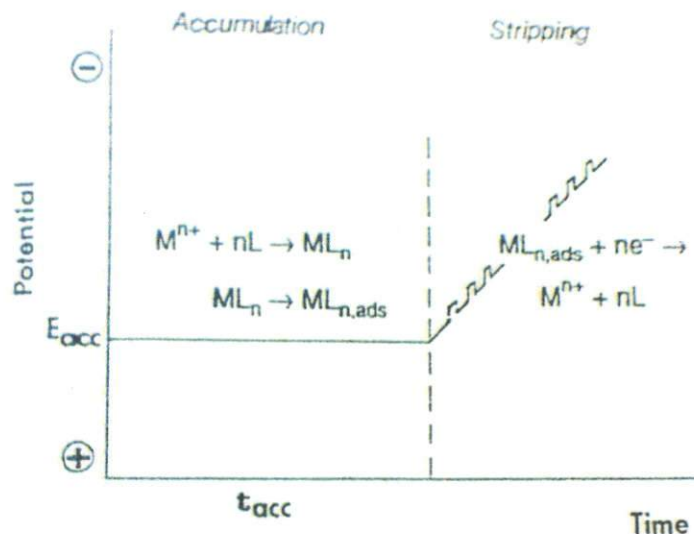
$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C_{Hg}$$



Gambar 2. Tahap akumulasi dan stripping pada *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV)

Pada ASV potensial awal yang diberikan lebih negatif dibanding potensial reduksi setengah sel larutan analitnya (reduksi analit) kemudian scan potensial berlangsung ke potensial yang lebih positif (oksidasi analit). Bertolak belakang dengan ASV, teknik voltametri CSV menghasilkan arus katoda pada saat strippingnya yang ditandai dengan terjadinya proses reduksi. Dalam hal ini pemberian potensial awal dipilih potensial yang lebih positif dari potensial setengah sel dari ion atau ion-ion yang akan dianalisis, kemudian scan potensial berlangsung ke potensial yang lebih negatif. Yang membedakan AdSV dengan ASV dan CSV adalah pada tahap akumulasinya (prekonsentrasi) yaitu bersifat non-redoks dan terjadi melalui proses adsorpsi molekul pada permukaan elektroda kerja. AdSV merupakan teknik baru dan terdiri dari 4 langkah, yaitu pembentukan kompleks antara logam dengan ligan, adsorpsi kompleks pada permukaan elektroda, reduksi logam atau kompleks, dan pengukuran arus dengan scan potensial secara anoda atau katoda.

Gambar 3 menunjukkan tahap akumulasi dan stripping pada penentuan ion logam dengan voltametri stripping adsorptif.



Gambar 3. Tahap akumulasi dan stripping pada penentuan ion logam (M^{n+}) menggunakan Voltametri Stripping Adsorptif dengan penambahan ligan chelat (L)

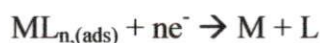
Berdasarkan Gambar 3, pada tahap akumulasi terjadi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dengan ligan.



Selanjutnya kompleks yang terbentuk akan teradsorpsi atau terakumulasi pada permukaan elektroda sesuai dengan waktu yang telah diatur (waktu akumulasi atau waktu akumulasi). Tahap ini disebut dengan prekonsentrasi.



Jika waktu akumulasi cukup, maka hampir semua analit akan terakumulasi pada permukaan elektroda. Sedangkan pada saat stripping, kompleks yang terakumulasi pada permukaan elektroda akan terlepas dan ion logam akan tereduksi akibat adanya potensial secara mendadak.

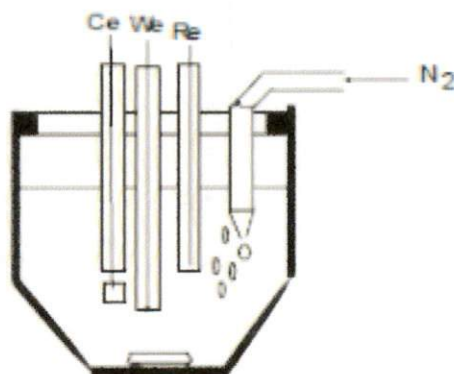


Proses stripping terjadi pada elektroda kerja (katoda), dimana reaksi yang terjadi merupakan reaksi reduksi. Sedangkan pada elektroda pembantu (anoda) reaksi yang terjadi berlawanan dengan katoda, yaitu reaksi oksidasi.



2.5.2 Sel Voltammetry^{3,17}

Sel voltametri terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembantu, dan elektroda pembanding dimana ketiganya tercelup dalam sel voltametri yang berisi larutan sampel seperti ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 4. Skema Sel Voltammetry: w.e., working electrode; r.e., reference electrode; c.e., counter electrode.

Potensial luar (V), diberikan antara elektroda kerja dan elektroda pembanding. Bila ada reaksi oksidasi maupun reduksi pada elektroda kerja, arus yang dihasilkan dilewatkan ke elektroda pembantu, sehingga reaksi yang terjadi pada elektroda pembantu akan berlawanan dengan reaksi yang terjadi pada elektroda kerja. Untuk mengukur arus yang timbul digunakan amperemeter (A). Antara elektroda kerja dan elektroda pembanding diberikan tahanan (R) yang cukup tinggi agar arus tidak melewati elektroda kerja dan elektroda pembanding, karena bila terjadi reaksi pada elektroda pembanding, potensial elektroda pembanding akan berubah /elektroda rusak.

Ada beberapa sistem elektroda yang dipakai dalam metode voltametri stripping ini, diantaranya elektroda kerja Hanging Mercury Dropping Electrode (HMDE), merupakan tempat terjadinya elektrolisis. Elektroda pembanding yaitu elektroda Ag/AgCl, sebagai pembanding dalam pengukuran potensial sel, dimana potensialnya mempunyai nilai tertentu, konstan, tidak dipengaruhi elektrolit lingkungan. Serta elektroda pembantu, yaitu elektroda Pt. Jika elektroda kerja digunakan sebagai katoda, dalam proses elektrolisis, elektroda pembantu bertindak sebagai anoda dengan reaksi yang tidak mengganggu terhadap penentuan komponen. Ini mencegah elektroda pembanding dari gangguan arus yang dapat merubah potensialnya.

Merkuri merupakan bahan elektroda yang mempunyai overvoltase hidrogen tinggi, reproduksibilitas yang bagus, mudah diperbaharui, dan permukaannya licin. Disamping itu metoda ini juga memiliki kekurangan yaitu sifat toksik dari merkuri yang digunakan.

Secara umum, elektroda merkuri dibedakan atas beberapa tipe, yaitu Dropping Mercury Electrode (DME), Mercury Film Elektrode (MFE), dan Hanging Mercury Drop Elektrode (HMDE). DME juga disebut elektroda merkuri tetes. Biasanya digunakan untuk teknik polarografi. Berdasarkan konsentrasi analit yang dianalisa, DME dipilih untuk analisa sampel dengan limit konsentrasi sampai ppm. HMDE biasa disebut elektroda merkuri tetesan menggantung. Dalam analisa stripping dan cyclic voltammetry, HMDE lebih sering digunakan sebagai elektroda kerja. HMDE adalah elektroda mini dengan merkuri menggantung stationer pada bagian sphericalnya dengan area permukaan kecil (1 mm^2). Sebuah tetesan merkuri bergantung pada bagian bawah kapiler glass dimana ukurannya dapat diatur dengan menggunakan screw mikrometer. Apabila tinggi kolom merkuri untuk elektroda merkuri tetes dikurangi dengan seksama sampai tetesan berhenti, sehingga tertinggal pada ujung pipa kapiler sebuah tetesan merkuri tunggal, maka akan diperoleh sistem elektroda tetesan merkuri menggantung. HMDE dapat digunakan untuk analisa analit yang konsentrasinya sangat kecil mencapai limit deteksi ppb dan ppt.¹⁶

2.6 Validasi Metoda Analisis¹⁸

Validasi metoda analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya.

2.6.1 Keseksamaan / Ketelitian

Keseksamaan atau ketelitian diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variasi). Ketelitian dapat dinyatakan sebagai keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*). Keterulangan adalah ketelitian metoda jika dilakukan pengukuran berulang kali pada kondisi yang sama dan dalam interval waktu yang pendek. Ketertiruan adalah ketelitian metoda jika

dilakukan pengukuran pada kondisi yang berbeda. Kriteria seksama/teliti diberikan jika metode memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium.

2.6.2 Kecermatan / Ketepatan

Kecermatan atau ketepatan merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit sebenarnya. Ketepatan dapat ditentukan dengan metoda penambahan baku (metode adisi). Metoda adisi dapat dilakukan dengan menambahkan sejumlah analit dengan konsentrasi tertentu pada sampel yang diperiksa lalu dianalisis dengan metoda tersebut. Kecermatan dinyatakan dengan persen perolehan kembali (recovery).

$$\% \text{ perolehan kembali} = \frac{B}{A+C} \times 100\%$$

Keterangan : A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Februari 2011 – Oktober 2011 di Laboratorium Kimia Analisa Terapan dan laboratorium sentral Pengukuran Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas.

3.2 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Metrohm 797 Computrace* dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/AgCl/KCl 3 M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung; *pH meter Griffin model 80*, *Griffin* dan *George Loughborough*, Inggris; dan neraca analitis *Mettler AE 200*, *Toledo OH-USA*; serta peralatan gelas yang biasa digunakan dilaboratorium.

Bahan yang digunakan antara lain larutan induk Cd(II) 1000 mg/L (larutan stok Laboratorium Kimia Analisa Terapan), larutan induk Cu(II) 1000 mg/L (larutan stok Laboratorium Kimia Analisa Terapan), gas N₂, pengompleks kalkon, elektrolit pendukung NH₄Cl dan KCl, buffer asetat, buffer fosfat, metanol, HNO₃ 65 %, akuabides dan sampel air laut.

3.3 Persiapan Sampel

Sampel air laut yang diambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus Padang, diawetkan dengan HNO₃ 65% dengan perbandingan 1 : 1000.

3.4 Pembuatan Reagen

3.4.1 Pembuatan Larutan Induk Kalkon 1 mM

Ditimbang Kalkon sebanyak 0,0416 g dan dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 100 mL.

3.4.2 Pembuatan Larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L

10 mL larutan induk Cd(II) 1000 mg/L dan 20 mL larutan induk Cu(II) 1000 mg/L dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian

ditambahkan akuabides sampai tanda batas, maka didapatkan campuran larutan standar Cd(II) dan Cu(II) dengan konsentrasi masing-masing 100 mg/L dan 200 mg/L di dalam larutan. Kemudian campuran larutan standar tersebut dipipet 5 mL dan diencerkan dalam labu ukur 100 mL sehingga didapatkan campuran larutan standar Cd(II) dan Cu(II) dengan konsentrasi masing-masing 5 mg/L dan 10 mg/L. Dari campuran larutan tersebut kemudian dipipet lagi 1 mL dan diencerkan dalam labu 100 mL, sehingga didapatkan larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L.

3.4.3 Pembuatan Larutan Elektrolit Pendukung NH₄Cl 0,1 M

Ditimbang NH₄Cl sebanyak 0,5350 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.4.4 Pembuatan Larutan KCl 0,1 M

Ditimbang KCl sebanyak 0,7455 g dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.5. Prosedur Kerja

3.5.1 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Larutan Elektrolit Pendukung

Dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL NH₄Cl 0,1 M kemudian ditambahkan 0,3 mL kalkon 0,1 mM. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Hal yang sama juga dilakukan untuk larutan elektrolit KCl 0,1 M. Dibandingkan arus puncak dari kedua pengukuran, larutan elektrolit yang menghasilkan arus paling besar dan replikasi yang baik, dipilih sebagai elektrolit pendukung optimum dan digunakan untuk penelitian selanjutnya.

3.5.2 Pengaruh Konsentrasi Pengompleks Kalkon

Dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit sesuai kondisi optimum yang diperoleh, kemudian ditambahkan 0,3 mL kalkon.

Konsentrasi kalkon yang dipakai divariasikan pada 0,02 mM; 0,04 mM; 0,06 mM; 0,08 mM; 0,1 mM; 0,12 mM; 0,14 mM; dan 0,16 mM; 0,18 mM. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Dialurkan kurva antara variasi konsentrasi pengompleks dengan arus puncak (I_p) untuk mendapatkan kondisi optimum pengukuran. Konsentrasi pengompleks optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya.

3.5.3 Pengaruh pH Terhadap Kondisi Optimum Pengukuran

Dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh. pH larutan divariasikan dari 2 sampai 7, diatur dengan penambahan larutan buffer. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Dialurkan kurva antara variasi pH dengan arus puncak (I_p) untuk mendapatkan kondisi optimum pengukuran. pH optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya.

3.5.4 Pengaruh Potensial Akumulasi Terhadap Kondisi Optimum Pengukuran

Dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh. Kemudian pH larutan diatur dengan penambahan larutan buffer sesuai pH optimum yang telah diperoleh. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p), dengan potensial akumulasi divariasikan dari -0,1 V sampai 1 V. Dialurkan kurva antara variasi potensial akumulasi dengan arus puncak (I_p). Potensial akumulasi optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya.

3.5.5 Pengaruh Waktu Akumulasi Terhadap Kondisi Optimum Pengukuran.

Dimasukkan 10 mL campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh pH larutan dan potensial akumulasi diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah

didapatkan. Waktu akumulasi diatur dari 30 sampai 90 detik. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Dialurkan kurva antara variasi waktu akumulasi dengan arus puncak (I_p) untuk mendapatkan kondisi optimum pengukuran. Waktu akumulasi optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya

3.5.6 Pengukuran Sampel

Dimasukkan 10 mL campuran larutan sampel ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan ditambahkan 0,3 mL kalkon sesuai kondisi dan konsentrasi optimum yang telah didapatkan. Diatur potensial akumulasi, waktu akumulasi, pH, elektrolit pendukung dan konsentrasi pengompleks sesuai dengan kondisi optimum yang didapatkan. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Pengukuran dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Cd(II) dan Cu(II) dalam sampel.

Tabel 1. Set Alat Pengukuran Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ secara serentak

Parameter	Set Pengukuran
Elektroda kerja	HMDE
Drop Size	4
Metoda	DP
Waktu purging	300 s
Waktu setimbang	10 s
Amplitudo	0,05 V
Potensial Awal	-0,1 V
Potensial Akhir	-0,6 V
Sweep Rate	0,015 V/s
Scan Rate	-0,1 - -0,6 V

3.5.7 Penentuan Standar Deviasi Relatif¹⁸

Dilakukan pengukuran larutan standar sebanyak 6 kali berturut-turut. Ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus :

$$\text{SDR} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Keterangan :

S = Standar deviasi/simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

3.5.8 Penentuan Perolehan Kembali ¹⁸

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang telah diketahui konsentrasinya kemudian dilakukan adisi standar dengan konsentrasi tertentu. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel setelah adisi dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel.

% perolehan kembali dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ perolehan kembali} = B / (A+C) \times 100 \%$$

Ket : A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

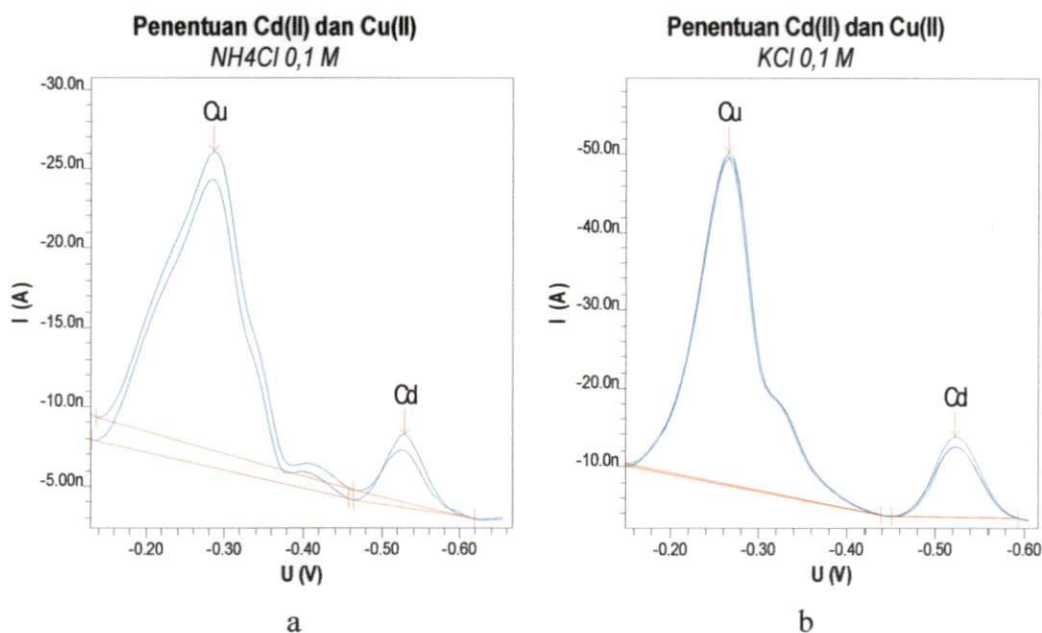
IV. HASIL DAN DISKUSI

4.1 Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan penentuan kondisi optimum untuk pengukuran Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV). Penentuan kondisi optimum telah dilakukan terhadap lima parameter, yaitu variasi larutan elektrolit, pH larutan, variasi konsentrasi kalkon, potensial akumulasi, dan waktu akumulasi.

4.1.1 Variasi Elektrolit Pendukung

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh variasi larutan elektrolit pendukung terhadap kondisi optimum pengukuran. Larutan elektrolit yang digunakan adalah NH_4Cl 0,1 M dan KCl 0,1 M. Hasil pengukuran kedua elektrolit pendukung pada penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan AdSV dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 5. Voltammogram variasi larutan elektrolit pendukung, a. NH_4Cl 0,1 M; n. KCl 0,1 M. Kondisi pengukuran: campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$; larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$; waktu akumulasi 70 detik; dan scan rate -0,1 V hingga -0,6 V.

Elektrolit pendukung dibutuhkan dalam eksperimen potensial terkontrol sebagai pengantar arus listrik dalam larutan sehingga analit tidak terpengaruh oleh

perbedaan perubahan potensial yang diberikan dengan cepat, untuk meminimalkan efek elektromigrasi, dan untuk mempertahankan kekuatan ionik agar konstan. Gambar 5 menunjukkan voltammogram pengukuran Cd(II) dan Cu(II) secara serentak menggunakan variasi elektrolit pendukung NH_4Cl 0,1 M (Gambar 5.a) dan KCl 0,1 M (Gambar 5.b).

Pada penelitian sebelumnya, NH_4Cl digunakan sebagai elektrolit pendukung dalam penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) tunggal dengan AdSV. Sedangkan dalam penelitian ini juga digunakan elektrolit pendukung KCl sebagai pembanding, dari hasil yang didapatkan KCl lebih baik dibandingkan dengan NH_4Cl sebagai elektrolit pendukung dalam pengukuran. Hal ini dapat terlihat pada voltammogram (Gambar 5), bahwa replikasi yang dihasilkan dengan elektrolit KCl lebih baik dibandingkan dengan menggunakan elektrolit NH_4Cl , dan arus yang dihasilkan oleh elektrolit KCl juga lebih tinggi. Hal ini mungkin disebabkan karena mobilitas KCl yang memiliki ukuran kation yang lebih kecil di dalam larutan lebih cepat dibandingkan NH_4Cl . Berdasarkan data tersebut maka larutan KCl 0,1 M dipilih sebagai larutan elektrolit pendukung untuk kondisi optimum pengukuran, dan digunakan untuk pengukuran selanjutnya. Nilai arus puncak pengukuran Cd(II) dan Cu(II) dengan variasi elektrolit pendukung diperlihatkan pada tabel 2 berikut ini.

Tabel 2. Hubungan variasi elektrolit pendukung terhadap arus puncak (I_p)

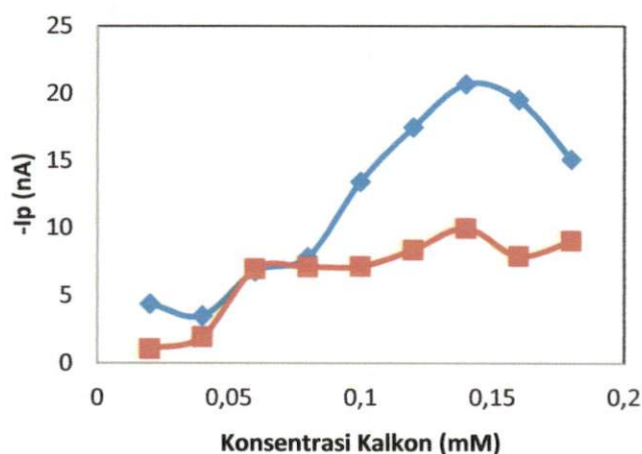
Elektrolit Pendukung	Arus Puncak (I_p)	
	Cd(II)	Cu(II)
NH_4Cl 0,1 M	3,25	18,86
	4,61	18,19
KCl 0,1 M	9,03	41,93
	9,01	42,39

4.1.2 Konsentrasi Kalkon

Dalam penelitian ini kemudian dipelajari pengaruh konsentrasi kalkon terhadap kondisi optimum pengukuran. Kalkon sebagai pengompleks, akan membentuk kompleks dengan logam dan berperan sebagai basa lewis yang menyumbangkan pasangan elektron sunyi pada ion logam. Kestabilan kompleks akan menentukan jumlah analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda

kerja. Pembentukan kompleks yang stabil dengan ion logam akan menghasilkan arus puncak yang tinggi. Pemilihan kalkon sebagai pengompleks dalam penelitian ini didasarkan pada penelitian sebelumnya dimana telah dilakukan pengukuran variasi pengompleks dan didapatkan hasil optimumnya yaitu kalkon. Dapat disimpulkan bahwa kalkon memiliki selektivitas yang tinggi terhadap logam Cd(II) dan Cu(II). Dalam penelitian ini kemudian dilakukan penentuan kondisi optimum untuk konsentrasi kalkon yang digunakan.

Penentuan konsentrasi optimum kalkon dilakukan pada variasi konsentrasi 0,02 mM; 0,04 mM; 0,06 mM; 0,08 mM; 0,1 mM; 0,12 mM; 0,14 mM; 0,16 mM; dan 0,18 mM. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 6.



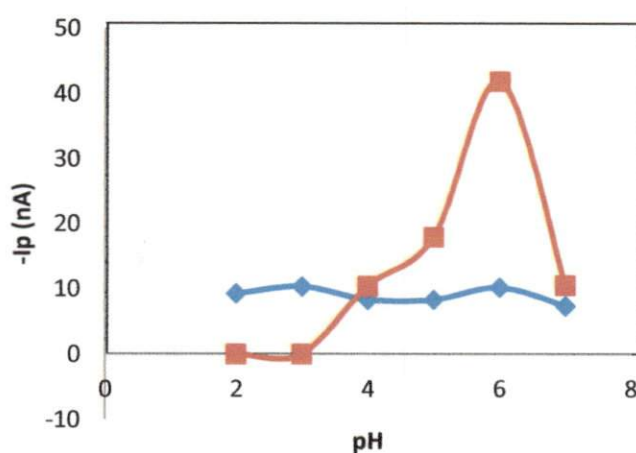
Gambar 6. Kurva hubungan konsentrasi kalkon (mM) Vs arus puncak (I_p). Kondisi pengukuran: campuran larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ (—◆—); larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ (—■—); KCl 0,1 M; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan scan rate -0,1 V hingga -0,6 V.

Pada penelitian sebelumnya, konsentrasi kalkon optimum yang digunakan dalam penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) tunggal dengan AdSV adalah 0,12 mM. Sedangkan pada penelitian ini, yaitu penentuan kedua logam secara serentak didapatkan konsentrasi kalkon optimum yaitu 0,14 mM. Hal ini terlihat pada kurva hubungan konsentrasi kalkon dengan arus puncak (Gambar 6) bahwa terjadi peningkatan arus pada rentang konsentrasi 0,02 mM sampai 0,14 mM dan menurun pada rentang konsentrasi 0,16 mM sampai 0,18 mM. Artinya, konsentrasi pengompleks 0,14 mM memberikan arus puncak maksimum.

Pada konsentrasi pengompleks lebih kecil belum terjadi kompleks sempurna antara logam dan pengompleks sehingga arus yang didapat masih kecil. Pada konsentrasi optimum, logam dan pengompleks telah terkompleks sempurna sehingga memberikan arus optimum. Pada konsentrasi lebih besar dimungkinkan terjadi kompetisi antar pengompleks sebagai ligan dalam berikatan dengan ion logam sehingga arus menurun. Selain itu dimungkinkan terbentuk lapisan tebal di elektroda sehingga menghalangi terjadinya transfer elektron. Berdasarkan hal tersebut, konsentrasi 0,14 mM dipilih sebagai kondisi optimum dalam penentuan konsentrasi kalkon, dan digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

4.1.3 pH

Penentuan kondisi optimum berikutnya adalah pengaruh pH larutan. Dalam pengukuran menggunakan metoda AdSV ini, pH merupakan parameter yang sangat penting karena berkaitan dengan pembentukan senyawa kompleks antara kalkon dengan logam Cd(II) dan Cu(II) di dalam larutan. pH berperan dalam meningkatkan kestabilan kompleks yang terbentuk. Optimasi penentuan pH dilakukan pada rentang pH 2 sampai pH 7. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva hubungan pH larutan Vs arus puncak (I_p).
Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ (—◆—); larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,14 mM; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan scan rate -0,1 V hingga -0,6 V.

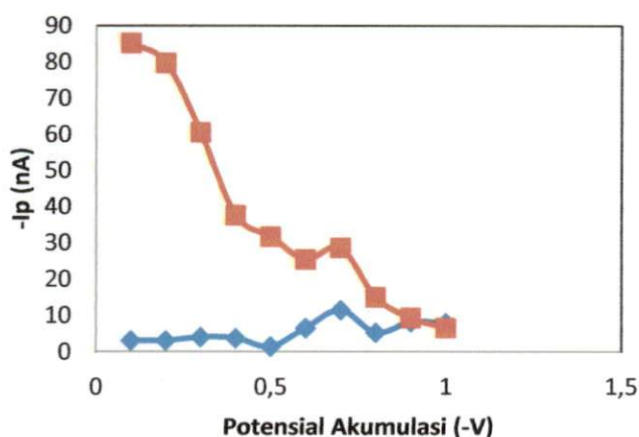
Pada penentuan secara tunggal, didapatkan pH optimum untuk Cd(II) yaitu pada pH 7 dan Cu(II) pada pH 6. Sedangkan pada penentuan kedua logam secara

serentak, pH yang didapatkan untuk kondisi optimum adalah pH 6, dimana pH tersebut merupakan rentang pH kompromi untuk kedua logam. Hal ini dapat dilihat pada kurva hubungan pH larutan dengan arus puncak (Gambar 7).

Gambar 7 memperlihatkan pada rentang pH 2 – 5 terjadi kenaikan arus namun tidak terlalu signifikan. Pada pH 6 arus Cu(II) meningkat tajam dan terjadi penurunan arus pada pH 7. Sedangkan untuk logam Cd(II) pengaruh kenaikan pH tidak terlalu signifikan atau arus yang dihasilkan cenderung konstan. Berdasarkan hal ini, pH 6 dipilih sebagai pH optimum dan digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

4.1.4 Potensial Akumulasi

Penentuan kondisi optimum selanjutnya yaitu pengaruh potensial akumulasi terhadap kondisi optimum pengukuran. Potensial akumulasi dipilih potensial yang lebih negatif dari nilai potensial setengah puncak Cd(II) dan Cu(II). Dimana potensial setengah puncak untuk kedua logam berturut-turut adalah -0,22 V dan -0,55 V. Pada saat pengukuran, potensial awal dipilih potensial yang lebih positif dari potensial setengah puncak, kemudian scan potensial berlangsung ke potensial yang lebih negatif. Penentuan potensial akumulasi optimum pengukuran divariasikan mulai dari potensial akumulasi -0,1 V sampai -1 V. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 8.



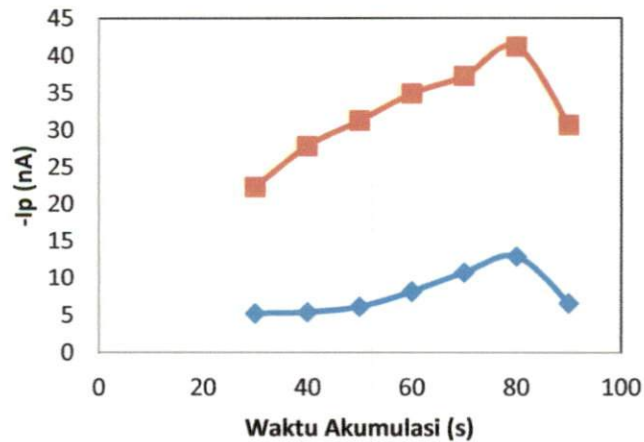
Gambar 8. Kurva hubungan potensial akumulasi Vs arus puncak (I_p).
Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ (—◆—);
larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,14
mM; pH 6; waktu akumulasi 70 detik dan *scan rate* -0,1 V
hingga -0,6 V.

Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terakumulasi atau terdeposisi pada permukaan elektroda kerja. Dimana potensial akumulasi dipilih potensial yang lebih negatif dari potensial setengah puncak dari ion atau ion-ion yang akan dianalisa.

Gambar 8 memperlihatkan bahwa pada range potensial -0,1 V sampai -0,5 V terjadi penurunan arus puncak dengan meningkatnya potensial ke arah potensial yang lebih negatif. Dimana arus puncak Cu(II) lebih tinggi dibandingkan arus puncak Cd(II). Hal ini disebabkan karena potensial -0,3 V telah memasuki range yang lebih negatif dari potensial setengah puncak Cu(II) yang terletak pada potensial -0,22 V, sedangkan untuk Cd(II) yang potensial setengah puncaknya terletak pada potensial -0,6 V belum tercapai. Oleh karena itu, arus puncak Cd(II) pada range tersebut rendah. Kemudian pada saat pertukaran potensial -0,6 V hingga -0,7 V terjadi peningkatan arus puncak pada kedua logam, dimana Cd(II) telah memasuki range potensial yang lebih negatif dari potensial setengah puncaknya. Kemudian menurun kembali pada range -0,8 V sampai -1 V. Berdasarkan kurva di atas potensial -0,7 V dipilih sebagai potensial akumulasi optimum dan digunakan untuk pengukuran berikutnya. Potensial akumulasi yang diperoleh dengan pengukuran Cd(II) dan Cu(II) secara serentak ini, sama dengan potensial akumulasi yang diperoleh dalam pengukuran kedua logam secara tunggal yaitu -0,7 V.

4.1.5 Waktu Akumulasi

Pada penelitian selanjutnya dilakukan penentuan kondisi optimum waktu akumulasi. Waktu akumulasi merupakan waktu yang dibutuhkan analit untuk terakumulasi atau terdeposisi pada permukaan elektroda merkuri. Semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi atau terdeposisi pada elektroda merkuri, sehingga arus yang dihasilkan besar. Penentuan kondisi optimum untuk parameter waktu akumulasi dilakukan dengan memvariasikan waktu akumulasi pengukuran, yaitu 30 detik sampai 90 detik. Hasil pengukurannya dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Kurva hubungan waktu akumulasi Vs arus puncak (I_p).
 Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ (—◆—);
 larutan standar Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ (—■—); KCl 0,1 M; kalkon 0,14
 mM; pH 6; potensial akumulasi -0,7 V dan scan rate -0,1 V
 hingga -0,6 V.

Gambar 9 memperlihatkan pada rentang waktu 30 detik sampai 80 detik terlihat arus puncak meningkat seiring meningkatnya waktu akumulasi yang digunakan, namun pada waktu akumulasi 90 detik terjadi penurunan arus puncak yang dihasilkan. Secara teori, semakin lama waktu akumulasi maka semakin banyak analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda merkuri sehingga pada saat stripping dihasilkan arus yang besar. Namun setelah waktu akumulasi 90 detik arus puncak menurun. Hal ini disebabkan karena terjadi kejenuhan pada permukaan elektroda, sehingga pada saat stripping tidak semua analit terlepas dari permukaan elektroda yang mengakibatkan arus yang dihasilkan kecil. Dengan demikian waktu akumulasi 80 detik dipilih sebagai waktu akumulasi optimum pengukuran dan digunakan untuk penelitian selanjutnya. Hasil ini berbeda dengan pengukuran secara tunggal, dimana waktu akumulasi yang didapatkan adalah 60 detik.

4.2 Standar Deviasi Relatif (SDR)

Standar deviasi relatif (SDR) digunakan untuk melihat ketelitian suatu metoda dalam kondisi operasi yang sama dalam interval waktu yang tidak terlalu lama. Penentuan standar deviasi relatif dilakukan pada konsentrasi larutan Cd(II) 50 $\mu\text{g/L}$ dan Cu(II) 100 $\mu\text{g/L}$ dengan 6 kali pengulangan ($n = 6$). Kondisi pengukuran

diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan yaitu; larutan elektrolit pendukung KCl 0,1 M; konsentrasi pengompleks kalkon 0,14 mM; pH larutan 6; potensial akumulasi -0,7 V dan waktu akumulasi 80 detik. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Pengukuran Larutan Standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L

Pengulangan	Arus Puncak (nA) Cd	Arus Puncak (nA) Cu
1	8,74	41,88
2	9,94	39,53
3	10,08	39,28
4	9,83	39,68
5	10,38	39,26
6	10,15	39,10
Rata-rata	9,853	39,781
Standar Deviasi	0,5769	1,0294
SDR	5,85%	2,58%

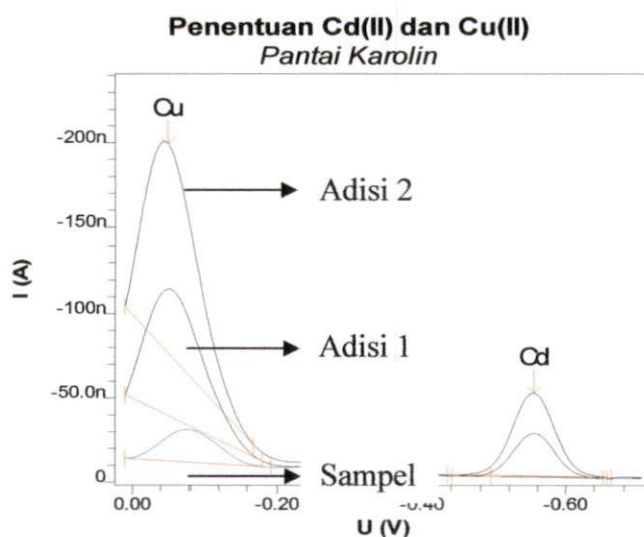
Pada tabel 3 dapat dilihat bahwa standar deviasi relatif yang didapatkan untuk penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) secara serentak masing-masing adalah 5,85% untuk logam Cd(II) dan 2,58% untuk logam Cu(II). Semakin kecil nilai SDR, maka semakin tinggi ketelitian dari metoda tersebut. Berdasarkan metoda AOAC ¹⁹, nilai SDR yang baik untuk larutan dengan konsentrasi 50 µg/L dan 100 µg/L adalah kecil dari 8%. Berdasarkan nilai SDR tersebut dapat disimpulkan, metoda ini memiliki ketelitian yang tinggi karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 8%.

Pada penelitian sebelumnya, untuk penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) secara tunggal dengan metoda AdSV didapatkan SDR 4,61% untuk logam Cd(II) dan 4,27% untuk logam Cu(II). Nilai SDR yang diperoleh kecil dari 8% menunjukkan bahwa metoda AdSV untuk pengukuran logam secara serentak dan secara tunggal, keduanya memiliki ketelitian yang tinggi.

4.3 Aplikasi pada Sampel

Kondisi optimum penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak dengan AdSV yang telah didapatkan dalam penelitian ini, kemudian diaplikasikan untuk pengukuran sampel air laut. Sampel di ambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus

Padang, antara lain pantai karolin (bagian tepi dan tengah), teluk pandan, Teluk Buo, dan tempat penangkapan ikan (TPI). Pengukuran sampel dilakukan dengan metoda standar adisi menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan, yaitu pada potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 80 detik, pH 6 dan konsentrasi kalkon 0,14 mM. Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Cd(II) dan Cu(II) di daerah Pantai Karolin dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Voltammogram pengukuran sampel air laut pada daerah Pantai Karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi dengan kondisi pengukuran: KCl 0,1 M; kalkon 0,14 mM; pH 6; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

Gambar 10 memperlihatkan voltammogram pengukuran sampel air laut pada daerah pantai karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi menggunakan alat voltameter *Methrom 797 Computrace*, dengan kondisi pengukuran diatur sesuai kondisi optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Dari gambar dapat terlihat bahwa terjadi kenaikan arus setelah penambahan dua kali adisi larutan standar Cd(II) 5 mg/L dan Cu(II) 10 mg/L sebanyak 0,4 mL. Hal ini menunjukkan bahwa di dalam sampel tersebut terdapat Cd(II) dan Cu(II). Selain itu, dari gambar voltammogram yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa metoda ini selektif untuk kedua analit yang di analisa. Hal ini dapat dibuktikan dari puncak voltammogram yang terpisah sempurna antara Cd(II) dan Cu(II).

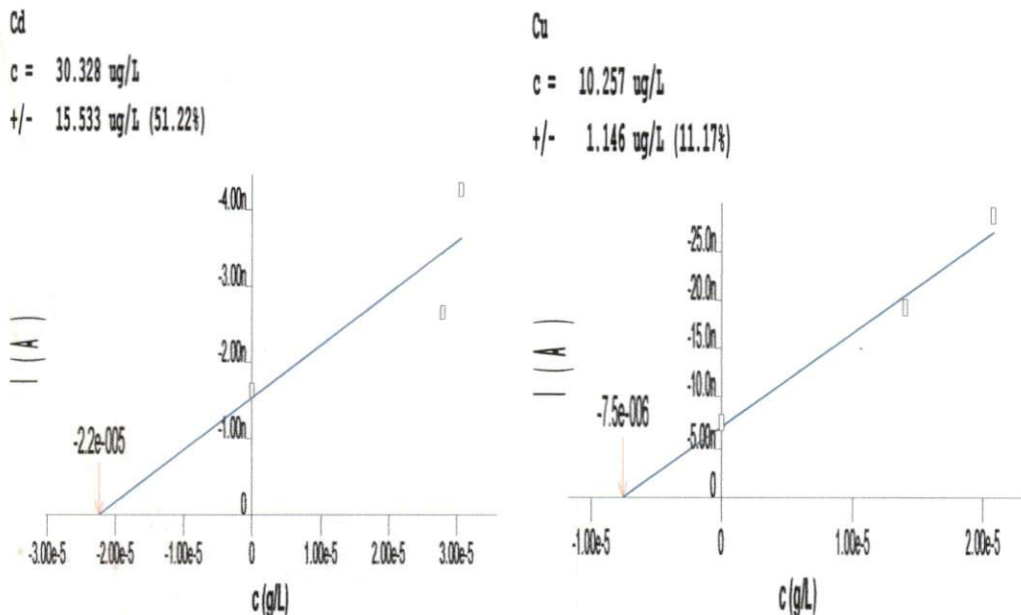
Tabel 4 memperlihatkan kandungan Cd(II) dan Cu(II) pada sampel air laut yang diambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus Padang, menggunakan metoda AdSV.

Tabel 4. Kandungan Cd(II) dan Cu(II) pada sampel Air Laut

No.	Daerah Pengambilan Sampel	Cd(II) $\mu\text{g/L}$	Cu(II) $\mu\text{g/L}$
1.	Karolin Tepi	30,328	10,257
2.	Karolin Tengah	10,638	18,907
3.	Teluk Pandan	2,431	47,120
4.	Teluk Buo	16,295	19,461
5.	TPI	21,822	21,562

Konsentrasi Cd(II) dan Cu(II) yang diperoleh pada daerah Pantai Karolin bagian tepi cukup tinggi. Tingginya kandungan logam pada daerah ini kemungkinan berasal dari limbah domestik serta sampah-sampah yang mengandung logam yang dibuang ke pantai. Selain itu, pengikisan atau abrasi yang terjadi pada batuan mineral disekitar pantai juga dapat menjadi penyebab tingginya kadar logam di daerah tersebut.

Konsentrasi sampel air laut pada daerah pantai karolin diperoleh berdasarkan kurva kalibrasi yang diperlihatkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air laut pada pantai Karolin bagian tepi dengan metoda standar adisi.

4.4 Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan nilai perolehan kembali dilakukan untuk mengetahui tingkat ketepatan suatu metoda. Perolehan kembali ditentukan dengan cara menambahkan sejumlah

larutan standar dengan konsentrasi tertentu ke dalam salah satu larutan sampel yang telah diketahui konsentrasinya melalui metoda standar adisi. Hasil pengukuran kemudian di bandingkan dengan konsentrasi sampel dan standar yang ditambahkan. Pada penelitian ini nilai perolehan kembali dipelajari dari sampel air laut yang diambil di daerah pantai karolin bagian tepi.

Penentuan nilai perolehan kembali dilakukan dengan menambahkan 10 mL larutan standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100µg/L ke dalam 80 mL sampel air laut. Hasil perolehan kembali dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Data Perolehan Kembali Cd(II) dan Cu(II) dengan metoda AdSV

No.	Cd(II)				Cu(II)			
	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Recovery (%)	A (µg/L)	B (µg/L)	C (µg/L)	Recovery (%)
1.	0,4256	5,333	5	98,29	2,8088	12,198	10	95,23
2.	0,4256	4,991	5	91,99	2,8088	12,137	10	94,75
3.	0,4256	5,665	5	104,41	2,8088	12,369	10	96,56
	Jumlah			294,69	Jumlah			286,54
	Rata-rata			98,23	Rata-rata			95,51

Keterangan: A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Dari Tabel 5 terlihat bahwa nilai persen perolehan kembali Cd(II) dan Cu (II) dengan metoda Stripping Adsorptif masing-masing adalah 98,23% dan 95,51%. Nilai perolehan kembali pada penelitian ini cukup baik, karena berdasarkan literatur nilai persen perolehan kembali untuk larutan dengan konsentrasi 10-100 µg/L berada pada rentang 70% sampai 110%.¹⁹ Artinya, metoda ini memiliki ketepatan yang cukup baik.

Pada penelitian sebelumnya, untuk penentuan logam Cd(II) dan Cu(II) secara tunggal didapatkan persen perolehan kembali yaitu 99,04% untuk Cd(II) dan 98,31% untuk Cu(II). Hal ini menunjukkan bahwa pengukuran logam dengan metoda AdSV baik secara tunggal maupun secara serentak memiliki ketepatan yang tinggi, karena persen perolehan kembali berada dalam rentang 70% - 110%.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, yaitu Optimasi Penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara Serentak dengan Voltammetri Stripping Adsorptif didapatkan kondisi optimum pengukuran yaitu; elektrolit pendukung KCl 0,1 M; konsentrasi pengompleks kalkon 0,14 mM; pH larutan 6; potensial akumulasi -0,7 V; dan waktu akumulasi 80 detik. Hasil penentuan standar relatif yang didapatkan adalah 5,85% untuk logam Cd(II) dan 2,58% untuk logam Cu(II). Dari hasil SDR ini dapat disimpulkan bahwa metoda penentuan Cd(II) dan Cu(II) secara serentak ini memiliki tingkat ketelitian yang tinggi berdasarkan metoda AOAC karena SDR yang diperoleh untuk masing-masing logam kecil dari 8%.

Penentuan nilai perolehan kembali juga dilakukan dalam penelitian ini untuk mengetahui ketepatan metoda yang digunakan, dan diperoleh persen perolehan kembali untuk kedua logam adalah 98,23% untuk Cd(II) dan 95,51% untuk Cu(II). Berdasarkan hasil perolehan kembali yang didapatkan, dapat disimpulkan bahwa metoda ini memiliki ketepatan yang cukup tinggi.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka untuk penelitian selanjutnya disarankan untuk mempelajari pengaruh matriks dan ion-ion pengganggu terhadap arus puncak yang dihasilkan dengan metoda voltammetri stripping adsorptif.

DAFTAR PUSTAKA

1. A. Rahman, Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Beberapa Jenis Krustasea di Pantai Batakan dan Takisung Kabupaten Tanah Laut Kalimantan Selatan, *Bioscientiae*, 3 : 93-101, (2006).
2. Fardiaz, S., *Polusi Air dan Udara*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 1995.
3. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Willey and Sons, Inc. Publications, New York, 2000, 81-84 dan 108-110.
4. L. Meijes, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc.Grow Hill, New York. 1962.
5. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Willey-Inter Science, 1962.
6. C. Buhatika, *Studi Optimasi Penentuan Cd(II) secara Voltammetri Stripping Adsorptif*, Skripsi, FMIPA Unand, Padang, 2010.
7. Y. S. Ritonga, *Studi Optimasi Penentuan Cu(II) secara Voltammetri Stripping Adsorptif*, Skripsi, FMIPA Unand, Padang, 2010.
8. R. Apriliani, *Studi Penggunaan Kurkumin Sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon Untuk Analisis Timbal(II) secara Stripping Voltammetry*, Skripsi, FMIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 2009.
9. Taufiq Andrianto T, *Audit Lingkungan*, Global Pustaka Utama Yogyakarta, 2002.
10. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advance Inorganic Chemistry A Comprehensive text*. Interscience Publisher, London, 1996.
11. M.Waldichuck, *Pollution and Psysiology of Marine Organism*, Academic Press, London, 1974.
12. Kantor Kementrian Negara Lingkungan Hidup, Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. Kep-51/2004 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Air Laut, Jakarta, 2004.
13. H. Palar, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta. Jakarta, 1994.
14. Mulyono HAM, *Kamus Kimia*, Bumi Aksara, Jakarta, 2007, 405.

15. Saryati dan Siti Wardiyati, *Aplikasi Voltametri Untuk Penentuan Logam Berat Dalam Bahan Lingkungan*, Jurnal Sains Materi Indonesia, Edisi khusus Desember, 2008, 265-270.
16. P. Proti, *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques* 4th ed, Amel Electrochemistry. 2001.
17. R. Kalvoda, and M. Kopanica, Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis, *Pure & Appl. Chem*, 61: 97-112, (1989).
18. Harmita, *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metoda dan Cara Perhitungannya*, *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 3(1): 117-135 (2004).
19. Anonim, *AOAC Guidelines for Single Laboratory*, ([Http://www.aoac.org/Official_Methods/slv_guidelines.pdf](http://www.aoac.org/Official_Methods/slv_guidelines.pdf)), 19/12/2002, diakses 04/07/2011.

Lampiran 1 : Penentuan Kondisi Optimum

Tabel 6. Data Kondisi Optimum Variasi Konsentrasi Kalkon

No	Konsentrasi kalkon (mM)	Cd (nA)	Cu (nA)
1	0,02	4,36	1,05
2	0,04	3,48	1,94
3	0,06	6,75	6,93
4	0,08	7,80	7,08
5	0,10	13,41	7,12
6	0,12	17,47	8,34
7	0,14	20,68	9,95
8	0,16	19,52	7,88
9	0,18	15,09	9,02

Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 µg/L; larutan standar Cu(II) 100 µg/L; KCl 0,1 M; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

Tabel 7. Data Kondisi Optimum Variasi pH

No	pH	Cd (nA)	Cu (nA)
1	2	9,29	0
2	3	10,36	0
3	4	8,34	10,39
4	5	8,35	17,93
5	6	10,23	41,92
6	7	7,38	10,54

Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 µg/L; larutan standar Cu(II) 100 µg/L; KCl 0,1 M; konsentrasi kalkon 0,14 mM; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

Tabel 8. Data Kondisi Optimum Variasi Potensial Akumulasi

No	Potensial Akumulasi (-V)	Cd (nA)	Cu (nA)
1	0,1	3,13	85,18
2	0,2	3,12	79,73
3	0,3	4,06	60,55
4	0,4	3,76	37,54
5	0,5	1,48	31,63
6	0,6	6,55	25,37
7	0,7	11,44	28,56
8	0,8	5,26	14,94
9	0,9	8,17	9,26
10	1,0	7,93	6,58

Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 µg/L; larutan standar Cu(II) 100 µg/L; KCl 0,1 M; konsentrasi kalkon 0,14 mM; waktu akumulasi 70 detik; dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

Tabel 9. Data Kondisi Optimum Variasi Waktu Akumulasi

No	Waktu Akumulasi (detik)	Cd (nA)	Cu (nA)
1	30	5,20	22,25
2	40	5,37	27,81
3	50	6,11	31,25
4	60	8,12	34,88
5	70	10,68	37,23
6	80	12,89	41,18
7	90	5,58	30,67

Kondisi pengukuran: larutan standar Cd(II) 50 µg/L; larutan standar Cu(II) 100 µg/L; KCl 0,1 M; konsentrasi kalkon 0,14 mM; pH 6; waktu akumulasi 70 detik; potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* -0,1 V hingga -0,6 V.

Lampiran 2 : Perhitungan SDR dari Larutan Standar Cd(II) 50 µg/L dan Cu(II) 100 µg/L

Pengulangan	Arus Puncak (nA) Cd	Arus Puncak (nA) Cu
1	8,74	41,88
2	9,94	39,53
3	10,08	39,28
4	9,83	39,68
5	10,38	39,26
6	10,15	39,10
Rata-rata	9,853	39,781
Standar Deviasi	0,5769	1,0294
SDR	5,85%	2,58%

Rumus yang digunakan :

$$\text{SDR} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Keterangan : S = Standar deviasi/ simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

Contoh Perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{SDR} &= \frac{0,5769}{9,853} \times 100 \% \\ &= 5,85 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{\frac{1,6643}{6 - 1}} \\ &= \sqrt{0,3328} \\ &= 0,5769 \end{aligned}$$

Lampiran 3: Perhitungan % Perolehan Kembali Dengan Metoda Standar Adisi

Data hasil perolehan kembali Cd(II) dan Cu(II)

No.	Cd(II)				Cu(II)				
	A	B	C	Recovery	A	B	C	Recovery	
	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(%)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(%)	
1.	0,4256	5,333	5	98,29	2,8088	12,198	10	95,23	
2.	0,4256	4,991	5	91,99	2,8088	12,137	10	94,75	
3.	0,4256	5,665	5	104,41	2,8088	12,369	10	96,56	
Jumlah				294,69	Jumlah				286,54
Rata-rata				98,23	Rata-rata				95,51

Rumus :

$$\% \text{ perolehan kembali} = \frac{B}{A+C} \times 100 \%$$

Ket : B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Contoh perhitungan % perolehan kembali :

$$\begin{aligned} \% \text{ perolehan kembali} &= \frac{5,333 \mu\text{g/L}}{(0,4256 + 5) \mu\text{g/L}} \times 100 \% \\ &= 98,29 \% \end{aligned}$$